

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

15

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/42384 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/03, C08J 3/205

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13792

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. November 2001 (27.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 58 860.3 27. November 2000 (27.11.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HILGER, Christopher [DE/DE]; Am Oedingeck 8, 48165 Münster (DE). PI-ONTEK, Susanne [DE/DE]; Karl-Immermann-Str. 20, 48165 Münster (DE). MAUSS, Michael [DE/DE]; Freiheitsstrasse 60, 67434 Neustadt a.d.W. (DE). ETZRODT, Günther [DE/DE]; Rebmannstr. 6, 70180 Stuttgart (DE). BAYER, Robert [DE/DE]; Steinsfurter Str. 4, 74889 Sinshheim (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HARDENABLE POWDER PAINTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND MIXING SYSTEM FOR POWDER PAINTS

(54) Bezeichnung: HÄRTBARE PULVERLACKE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND MISCHSYSTEM FÜR PULVERLACKE

(57) Abstract: The invention relates to hardenable powder paints, which can be produced by applying at least one dispersion and/or at least one solution (I) containing: (A) at least one functional constituent of a powder paint; (B) at least one solvent and, optionally; (C) at least one oligomeric and/or polymeric constituent, to the surface of dimensionally stable particles (II) while partially removing the solvent or solvents (B) in an essentially complete manner or completely altogether. The invention also relates to a novel mixing system and to a novel method for producing and/or for subsequently adjusting the material composition and/or the application-technology property profile of hardenable powder paints, in which at least one dispersion and/or at least one solution (I) are/is used.

(57) Zusammenfassung: Härtbarer Pulverlack herstellbar, indem man mindestens eine Dispersion und/oder mindestens eine Lösung (I), enthaltend (A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks, (B) mindestens ein Lösemittel sowie ggf. (C) mindestens einen oligomeren und/oder polymeren Bestandteil und unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Entfernen des Lösemittels oder der Lösemittel (B) auf die Oberfläche von dimensionsstabilen Partikeln (II) appliziert; sowie ein neues Mischsystem und ein neues Verfahren zur Herstellung und/oder für die nachträgliche Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von härtbaren Pulverlacken, bei dem mindestens eine Dispersion und/oder mindestens eine Lösung (I) angewandt wird oder werden.

WO 02/42384 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Härtbare Pulverlacke, Verfahren zu ihrer Herstellung und Mischsystem für Pulverlacke

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, insbesondere farb- und/oder effektgebende, härtbare Pulverlacke. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren für die Herstellung und/oder die nachträgliche Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von härtbaren Pulverlacken, insbesondere von farb- und/oder effektgebenden härtbaren Pulverlacken.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Mischsystem für die Herstellung und die nachträgliche Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von härtbaren Pulverlacken. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen härtbaren Pulverlacke für die Automobilherstallierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie die Lackierung von weißer Ware, inclusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

Im folgenden werden die härtbaren Pulverlacke der Kürze halber als "Pulverlacke" bezeichnet.

Pulverlacke und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke, für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, bekannt. Es handelt sich bei den Pulverlacken um härtbare Vorstufen duromere Kunststoffe, die in Pulverform auf vorzugsweise metallische Substrate aufgetragen werden. Üblicherweise werden hierzu Pulverbeschichtungsanlagen verwendet, wie sie in den

vorstehend aufgeführten Firmenschriften beschrieben werden. Hierbei zeigen sich die beiden grundlegenden Vorteile von Pulverlacken, die völlige oder weitgehende Freiheit von organischen Lösemitteln und die leichte Rückführung des Pulverlack-Overspray in das

5 Beschichtungsverfahren.

Unabhängig davon, welche Pulverbeschichtungsanlagen und -verfahren verwendet werden, werden die Pulverlacke in einer dünnen Schicht auf das Substrat aufgetragen und aufgeschmolzen, so daß sich eine geschlossene Pulverlackschicht bildet, wonach die resultierende Beschichtung abgekühlt wird. Die Aushärtung erfolgt bei oder nach dem Aufschmelzen der Pulverlackschicht. Vorzugsweise liegt die Mindesttemperatur für die Aushärtung oberhalb des Schmelzbereichs des Pulverlacks, sodaß das Aufschmelzen und die Aushärtung voneinander 10 getrennt sind. Dies hat den Vorteil, daß die Pulverlackschmelze aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität gut verläuft, bevor die Aushärtung einsetzt.

Die Herstellung der Pulverlacke umfaßt sehr viele Verfahrensschritte und 20 ist daher vergleichsweise aufwendig. So müssen zunächst die Bindemittel der Pulverlacke grob vermahlen werden. Anschließend werden die Einzelkomponenten der Pulverlacke wie Bindemittel und funktionale Bestandteile wie Vernetzungsmittel, Pigmente oder pulverlacktypische Additive miteinander vermischt und auf Spezialextrudern extrudiert. Das 25 Extrudat wird ausgetragen und beispielsweise auf einem Kühlband gekühlt. Die Extrudatstücke werden vorgebrochen, fein gemahlen und abgesiebt (wobei das Überkorn der Feinmühle erneut zugeführt wird), wonach der resultierende Pulverlack abgewogen und abgepackt wird. Die Zusammensetzung der nach diesem Verfahren hergestellten Pulverlacke 30 ist alleine abhängig von der ursprünglichen Einwaage; eine nachträgliche Korrektur der Zusammensetzung ist nicht möglich.

Noch aufwendiger gestaltet sich das Verfahren, wenn nicht nur pigmentfreie Pulverklarlacke oder pigmentierte Pulverlacke in ein und demselben Farbton hergestellt werden, sondern pigmentierte Pulverlacke  
5 in wechselnden Farbtönen. Dann müssen sämtliche Aggregate wie Vormischer, Extruder, Kühlband, Brecher, Feinmühle, Siebmaschine und Verpackungsmaschine komplett zerlegt und gereinigt werden, weil beispielsweise ein einzelnes blaues Pulverlackkörnchen in einer gelben Lackierung auf Anhieb zu sehen ist. Diese Reinigung kann mehrere Tage  
10 in Anspruch nehmen und ist daher sehr kostenaufwendig.

Das Herstellverfahren weist darüber hinaus noch einen weiteren wesentlichen Nachteil auf. So ist eine Farbtoneinstellung und/oder -korrektur über Misch- oder Tönschritte nicht möglich, sondern der Farbton  
15 wird alleine durch die ursprüngliche Einwaage festgelegt. Ob der fertige farb- und/oder effektgebende Pulverlack bzw. die hieraus hergestellte Beschichtung letztlich auch den gewünschten Farbton und/oder optischen Effekt aufweist, ist dann von zahlreichen unterschiedlichen Verfahrensparametern und von der jeweiligen Durchführung des  
20 Verfahrens abhängig, so daß es ausgesprochen schwierig wird, die Ursache von Fehlchargeen zu ermitteln.

Des weiteren können bei der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken eine Reihe von Problemen auftreten, die auf  
25 die mangelhafte Einarbeitung und unvollständige Dispergierung der farb- und/oder effektgebenden Pigmente zurückzuführen sind. Dies ist insbesondere bei transparenten Pigmenten und Effektpigmenten der Fall. Insgesamt führt dies zu einem erhöhten Pigmentverbrauch und zu Qualitätsproblemen.

Pigmentierte Pulverlacke erscheinen dann als transparent, wenn die Pigmentteilchen < 15 nm sind. Diese kleinen Primär-Pigmentteilchen neigen jedoch stark zur Agglomeration. Die Agglomerate können nur unter großen Aufwand in speziellen Mühlen zerkleinert werden. Bei ihrer 5 Einarbeitung in die Pulverlacke gelingt es selbst bei Anwendung von Spezialextrudern in der Regel nicht, transparente Einfärbungen mit dispergierharten Pigmenten, wie naßchemisch hergestellte, transparente Eisenoxidpigmente, Pigmentruß oder Perylenpigmente, stöppenfrei zu erzeugen.

10

Bei Effektpigmenten auf der Basis plättchenförmiger Pigmentteilchen ist bei der Einarbeitung in die Pulverlacke häufig eine Veränderung der Teilchengröße und -form zu beobachten. Die erhaltenen Einfärbungen sind dann coloristisch weniger attraktiv als die mit diesen Effektpigmenten 15 erzeugten Lackierungen auf der Basis von Naßlacken und lassen die Brillanz und den typischen seidigen Glanz aus der Tiefe vermissen. Aluminiumeffektpigmente vergrauen, und bei Mica-Effektpigmenten ist kein optischer Effekte mehr zu beobachten. Man kann diese Probleme zumindest teilweise mit Hilfe des sogenannten "Bonding-Verfahrens" 20 beheben. Allerdings ist dieses Verfahren ausgesprochen aufwendig, und die resultierenden Pulverlacke sind nur bedingt recyclingfähig und witterungsstabil.

Man hat deshalb versucht, das Herstellverfahren für Pulverlacke, 25 insbesondere für farb- und/oder effektgebende Pulverlacke, so auszugestalten, daß die vorstehend beschriebenen Nachteile vermieden werden.

So geht aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/00342 ein 30 Verfahren zur Herstellung pigmentierter Pulverlacke hervor, bei dem eine Pulverlackschmelze atomisiert wird. Dabei können zwei unterschiedlich

zusammengesetzte Pulverlackschmelzen einer Atomisierungsvorrichtung zugeführt werden. Ob dieses Verfahren zur gezielten Tönung von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken angewandt werden kann geht aus der Patentanmeldung nicht hervor.

5

- Aus dem amerikanischen Patent US 3,759,864 A geht ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten Pulverlacken oder pulverförmigen Pigmentkonzentraten hervor, bei dem Lösungen von Bindemitteln in organischen Lösemitteln mit in organischen Lösemitteln dispergierten 10 Pigmenten vermischt werden. Die resultierenden Dispersionen werden getrocknet, wonach die resultierenden Feststoffe in üblicher und bekannter Weise gebrochen und vermahlen werden müssen.

Aus der britischen Patentanmeldung GB 1,197,053 ist die Herstellung eines leicht einmischbaren Pigmentkonzentrats bekannt, bei dem man 15 wäßrige Dispersionen von Pigmenten und wäßrige Bindemitteldispersionen miteinander vermischt, wonach man die resultierenden Mischungen sprühtrocknet.

20 Ein vergleichbares Verfahren ist aus der deutschen Patentanmeldung DE 25 22 986 A 1 bekannt. In der Patentanmeldung wird ausgeführt, daß die 25 Bedingungen der Sprühtrocknung so eingestellt werden können, daß die Pigmentkonzentrate unmittelbar in den gewünschten Teilchengrößen anfallen.

25

Die Herstellung von Pigmentkonzentraten geht des Weiteren aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/31507 und der europäischen Patentanmeldung EP 1 026 212 A 1 hervor. Auch hierin wird vorgeschlagen, wäßrige Dispersion von Pigmenten und wäßrige

30 Bindemitteldispersionen miteinander zu vermischen und sprühzutrocknen. Des Weiteren wird vorgeschlagen, die resultierenden Pigmentkonzentrate

zusammen mit den sonstigen Bestandteilen von Pulverlacken in üblicher und bekannter Weise zu farbgebenden Pulverlacken zu verarbeiten. Das Verfahren kann aber nur schlecht oder gar nicht mit Effektpigmenten durchgeführt werden.

5

Die vorstehend beschriebenen Verfahren können möglicherweise die Einarbeitung von Pigmenten bei der üblichen und bekannten Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken verbessern. Sie können jedoch nicht den wesentlichen Nachteil beheben, daß die Farbtöne und/oder die optischen Effekte nach wie vor von der ursprünglichen Einwaage abhängig sind und daß kein Nachtönen von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken, die von der vorgegebenen Spezifikation abweichen, möglich ist.

15 Die vorstehend geschilderten Probleme, die bei der Einarbeitung von Pigmenten in Pulverlacken auftreten, ergeben sich selbstverständlich auch bei der Einarbeitung sonstiger funktionaler Bestandteile von Pulverlacken wie z. B. Vernetzungsmittel, farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente,

20 Metallpulver, kratzfest machende Pigmente, organische Farbstoffe, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe wie UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabile

25 radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, thermisch härtbare Reaktivverdünnner, mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünnner, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammenschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachse und/oder Mattierungsmittel. Auch hier ist der jeweiligen Gehalt abhängig von der ursprünglichen

30 Einwaage; eine nachträgliche Korrektur kann nicht erfolgen. Außerdem

muß bei einem Wechsel der funktionalen Bestandteile die Anlage ebenso wie im Falle eines Wechsels der Pigmente aufwendig gesäubert werden.

- Es versteht sich von selbst, daß die Pulverlacke, die in ihrer
- 5 Zusammensetzung und ihrem anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Farbtöne und/oder die optischen Effekte betrifft, von den vorgegebenen Spezifikationen abweichen, keine spezifikationsgerechte Beschichtungen liefern können.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Pulverlacke, insbesondere farb- und/oder effektgebende Pulverlacke, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern deren Zusammensetzung und technisches Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Farbtöne und/oder die optischen Effekte betrifft, den
- 15 jeweiligen vorgegebenen Spezifikationen entsprechen. Dabei soll das Potential der funktionalen Bestandteile, insbesondere das farb- und/oder effektgebende Potential der Pigmente, in den aus den neuen Pulverlacken hergestellten Beschichtungen in vollem Umfang genutzt werden. Außerdem sollen die neuen Pulverlacke in einfacher Weise herstellbar
- 20 sein.

Außerdem lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern das es ohne aufwendige Reinigung der bei der Herstellung von Pulverlacken angewandten Anlagen gestattet, Pulverlacke unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung nacheinander herzustellen. Dabei soll das neue Verfahren gewährleisten, daß die hiermit hergestellten Pulverlacke hinsichtlich der Zusammensetzung und dem

25 technischen Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Farbtöne und/oder die optischen Effekte betrifft, stets in vollem Umfang die vorgegebenen

30

Spezifikationen erfüllen. Außerdem soll es das neue Verfahren ermöglichen, einmal hergestellte Pulverlacke, die von den vorgegebenen Spezifikationen abweichen, nachträglich spezifikationsgerecht einzustellen, so daß nur noch wenige oder gar keine Fehlchargen 5 auftreten.

- Des Weiteren war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Mischsystem für Pulverlacke zu finden, das nicht nur die Herstellung von Pulverlacken, sondern auch die nachträgliche Einstellung ihrer stofflichen 10 Zusammensetzung und ihres anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils, insbesondere was ihre Farbtöne und/oder ihre optischen Effekte und die Recyclingfähigkeit, insbesondere die von Pulverlacken mit Effektpigmenten, betrifft, gestattet.
- 15 Demgemäß wurde der neue härtbare Pulverlack gefunden, der herstellbar ist, indem man mindestens eine Dispersion (I) und/oder mindestens eine Lösung (II), enthaltend
- (A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks,  
20 (B) mindestens ein Lösemittel
- unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Entfernen des Lösemittels oder der Lösemittel (B) auf die Oberfläche von 25 dimensionsstabilen Partikeln (II) appliziert.
- Im folgenden wird der neue härtbare Pulverlack als "erfindungsgemäßer Pulverlack" bezeichnet.
- 30 Außerdem wurde das neue Mischsystem zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken und/oder zur nachträglichen Einstellung der stofflichen

Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftprofils von härtbaren Pulverlacken gefunden, umfassend

(I) mindestens zwei Einstellmodule, jeweils umfassend eine Dispersion oder Lösung, enthaltend

(A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks,

(B) mindestens ein Lösemittel;

10

und

(II) mindestens einen Feststoffmodul, umfassend dimensionsstabile Partikel.

15

Im folgenden wird das neue Mischsystem zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken und/oder zur nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftprofils von härtbaren Pulverlacken als "erfindungsgemäßes 20 Mischsystem" bezeichnet.

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken und/oder zur nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen 25 Eigenschaftprofils von härtbaren Pulverlacken durch Vermischen mindestens eines oligomeren und/oder polymeren Bestandteils mit mindestens einem funktionalen Bestandteil gefunden, bei dem man

(1) dimensionsstabile Partikel (II), enthaltend mindestens einen 30 oligomeren und/oder polymeren Bestandteil, herstellt und sie mit

(2) mindestens einer Dispersion (I) und/oder mindestens einer Lösung (I), enthaltend

(A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks,

5

(B) mindestens ein Lösemittel,

unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Entfernen des Lösemittels oder der Lösemittel (B) beschichtet.

) 10

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken und/oder zur nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von härtbaren Pulverlacken durch Vermischen 15 mindestens eines oligomeren und/oder polymeren Bestandteils mit mindestens einem funktionalen Bestandteil als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung 20 hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es für den Fachmann überraschend, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und/oder des erfindungsgemäßen Mischsystems Pulverlacke erhalten werden, die 25 die Pigmente, insbesondere die Effektpigmente und/oder die fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und/oder magnetisch abschirmenden Pigmente, vollständig ausdispergiert enthalten. Hierdurch kann der Pigmentgehalt der erfindungsgemäßen Pulverlacke im Vergleich zu den herkömmlicher Pulverlacken signifikant erniedrigt werden, ohne 30 daß dabei das Deckvermögen verringert wird. Außerdem können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und/oder des erfindungsgemäßen

Mischsystems ohne großen Aufwand recyclingfähige Pulverlacke hergestellt werden. Des weiteren liefern die erfindungsgemäßen Pulverlacke Beschichtungen von besonders hoher Qualität.

- 5 Das erfindungsgemäß wesentliche Ausgangsprodukt für die Herstellung des erfindungsgemäßen Pulverlacks und für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der erfindungsgemäß wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Mischsystems ist mindestens eine Dispersion (I) und/oder mindestens eine Lösung (I), die mindestens einen 10 funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks (A) und mindestens ein Lösemittel (B) enthält. Darüber hinaus kann die Dispersion oder Lösung (I) mindestens einen oligomeren und/oder polymeren Bestandteil (C,) der von dem Bindemittel der dimensionsstabilen Partikel (II) verschieden oder mit diesem identisch sein kann, enthalten.

15 Der funktionale Bestandteil (A) kann in dem Lösemittel (B) leicht löslich sein, so daß eine molekular disperse Lösung vorliegt. Außerdem kann der funktionale Bestandteil (A) vergleichsweise schwer löslich sein, so daß er abhängig von seiner Konzentration zum Teil gelöst und zum Teil 20 dispergiert vorliegt. Der funktionale Bestandteil (A) kann auch sehr schwer löslich oder ganz unlöslich sein, so daß im wesentlichen eine Dispersion vorliegt. Es können aber auch Gemische aus löslichen und unlöslichen funktionalen Bestandteilen (A) angewandt werden.

25 Als funktionale Bestandteile (A) kommen alle pulverlacktypischen Bestandteile in Betracht, ausgenommen die unter (C) genannten Stoffe.

Beispiele geeigneter pulverlacktypischer Bestandteile (A) sind Vernetzungsmittel, farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende, 30 elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, lösliche organische Farbstoffe, organische und

anorganische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe wie UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabile radikalische Initiatoren, 5 Photoinitiatoren, thermisch härtbare Reaktivverdünnner, mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünnner, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammenschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachse und/oder Mattierungsmittel.. Die Bestandteile (A) können einzeln oder als Gemische angewandt werden.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen verstanden.

15

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittels sind Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate enthalten im statistischen Mitteln mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen 20 pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

25 Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind.

30 Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-

- 1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-methylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentame-thylenediisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Trimethylhexandiisocyanat, Ethylethylene-diisocyanat, Heptamethylene-diisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondi-isocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminoxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodilmid und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden.

5 Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 10 1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittels sind blockierte Polyisocyanate.

15 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmittel wie

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoësäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 20 ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 25 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol,

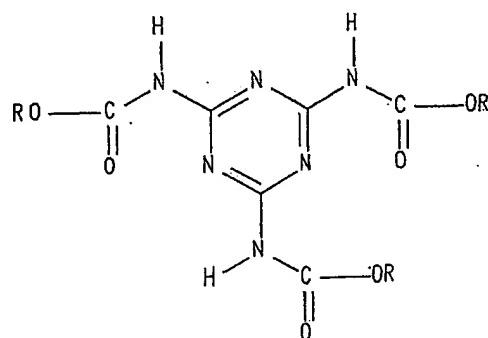
- Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether,  
 Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether  
 Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether,  
 Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonopropylether,  
 5 Diethylenglykolmonobutylether Propylenglykolmonomethylether,  
 Methoxymethanol, 2-(Hydroxyethoxy)phenol, 2-  
 (Hydroxypropoxy)phenol, Glykolsäure, Glykolsäureester,  
 Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin,  
 Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-  
 10 Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder  
 Acetocyanhydrin;  
 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-  
 Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol,  
 15 Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;  
 vi) Säureamide wie Acetoanillid, Acetoanisidinamid, Acrylamid,  
 Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;  
 20 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;  
 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xylidin, N-  
 Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin,  
 Dibutylamin oder Butylphenylamin;  
 25 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;  
 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-  
 thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 10 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 15 xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester, Dimethylpyrazol und 20 Succinimid oder Butyldiglykol und Trimethylopropan.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen, niedermolekularen, oligomeren und polymeren Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether),

oder der Glycidylester der Trimellithsäure oder Triglycidylisocyanurat (TGIC).

Als Vernetzungsmittel können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine 5 (TACT) der allgemeinen Formel



10 eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US 4,939,213 A, US 5,084,541 A oder EP 0 624 577 A 1 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- 15 und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen 20 und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Des weiteren sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung 25 aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylo-

und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4,710,542 A und EP 0 245 700 B 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Die Aminoplastharze können auch als Bindemittel (C) angewandt werden.

10 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Des weiteren können Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere Dodecandsäure, verwendet werden.

15 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder 20 Dialkoxy-silangruppe.

Welche Vernetzungsmittel im einzelnen angewandt werden, richtet sich nach den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die in den Bindemitteln der dimensionsstabilen Partikel bzw. in den Pulverlacken enthalten sind..

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen 30 acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R

und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

**Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen**

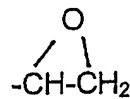
5 Bindemittel und Vernetzungsmittel  
oder

Vernetzungsmittel und Bindemittel

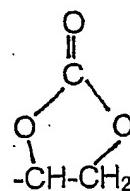
-SH	-C(O)-OH
10 -NH <sub>2</sub>	-C(O)-O-C(O)-
-OH	-NCO
15 -O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>	-NH-C(O)-OR
-O-(CO)-NH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -OH
>NH	-CH <sub>2</sub> -O-R
20	-NH-CH <sub>2</sub> -O-R
	-NH-CH <sub>2</sub> -OH
25	-N(-CH <sub>2</sub> -O-R) <sub>2</sub>
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) <sub>2</sub>
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
30	-NH-C(O)-NR'R''

> Si(OR)<sub>2</sub>

5

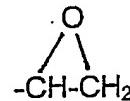


10



15

-C(O)-OH



-C(O)-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>

20

Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen, die für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken besonders gut geeignet sind, sind

25

- Carboxylgruppen einerseits und Epoxidgruppen und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen andererseits sowie

- Hydroxylgruppen einerseits und blockierte und unblockierte Isocyanatgruppen oder Urethan- oder Alkoxyethylaminogruppen andererseits.

30

Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw.

5 Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-

10 Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

15

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder

20 Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid,

25 Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente,

30 Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente,

Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente,  
Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg  
5 Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis  
»Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis  
»Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite  
567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich  
10 vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52,  
»Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-  
Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind  
Bis(azomethin)-Pigmente.

15 Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind  
Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der  
20 Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und  
Metallegierungen Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

25 Geeignete lösliche organische Farbstoffe sind lichtechte organische  
Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur  
Migration aus dem erfindungsgemäßen Pulverlack und den hieraus  
hergestellten Beschichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann  
anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe  
30 einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von  
Tönversuchen ermitteln.

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid 5 oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

- ) 10 Vorzugsweise werden Glimmer und Talkum angewandt, wenn die Kratzfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken hergestellten Beschichtungen verbessert werden soll.

Außerdem ist es von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen 15 anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfate, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

- ) 20 Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber Nanopartikel auf dieser Basis.

Als Bestandteile (A) kommen außerdem Hilfs- und/oder Zusatzstoffe wie 25 UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, thermisch härtbare Reaktivverdünnner, mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünnner, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammschutzmittel, 30 Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachse und/oder Mattierungsmittel, die einzeln oder als Gemische angewandt werden können, in Betracht.

Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner sind  
stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende  
hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie in den  
5 Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198  
05 421 A 1 beschrieben werden.

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Reaktivverdünner  
sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,  
10 Stuttgart; New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort  
»Reaktivverdünner« beschriebenen.

Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren sind organische  
Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie  
15 Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester,  
Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

Beispiele geeigneter Katalysatoren für die Vernetzung sind Wismutlactat, -  
citrat, -ethylhexanoat oder -dimethylolpropionat Dibutylzinnlaurat,  
20 Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat, mit Aminen blockierte organische  
Sulfonsäuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und  
Imidazolderivate wie 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-  
Methylimidazol und 2-Butylimidazol, wie in dem belgischen Patent  
Nr. 756,693 beschrieben werden, oder Phosphonium-Katalysatoren wie  
25 Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,  
Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-  
Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphos-  
phoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex,  
wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US 3,477,990 A oder US  
30 3,341,580 A beschrieben werden.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren werden in Römpf: Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, oder in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

5

Beispiele geeigneter Antioxidantien sind Hydrazine und Phosphorverbindungen.

Beispiele geeigneter Lichtschutzmittel sind HALS-Verbindungen,

10 Benztriazole oder Oxalanilide.

Beispiele geeigneter Radikalfänger und Polymerisationsinhibitoren sind organische Phosphite oder 2,6 Di-tert-Butylphenol-Derivate.

15 Beispiele geeigneter Entlüftungsmittel sind Diazadicycloundecan oder Benzoin;

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten sowie für weitere funktionale Bestandteile (A) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von 20 Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

Vorzugsweise werden farb- und/oder effektgebende Pigmente angewandt.

25 Als Lösemittel (B) sind anorganische und organische Lösemittel geeignet. Bevorzugt werden Lösemittel angewandt, in denen die nachstehend beschriebenen Bestandteile (C) löslich und/oder dispergierbar sind.

Beispiele geeigneter anorganischer Lösemittel sind Wasser, überkritisches  
30 Kohledioxid oder flüssiger Stickstoff.

- Beispiele geeigneter organischer Lösemittel (B) sind aliphatische und alicyclische Ketone, Ether, Alkohole, aliphatische Carbonsäureester, Lactone und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren halogenierten Derivate wie Aceton, Hexafluoraceton, Isobutanol, Hexafluor-2-propanol, 5 Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Toluol oder Xylol. Von diesen Lösemitteln (B) sind die niedrigsiedenden, vorzugsweise die unter 100°C siedenden von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt. Ganz besonders vorteilhaft ist Aceton.
- 10 Die Lösung oder Dispersion (I) kann darüber hinaus noch mindestens einen oligomeren und/oder polymeren Bestandteil (C) enthalten. Vorzugsweise ist dieser Bestandteil (C) mit dem Bindemittel oder den Bindemitteln der nachstehend beschriebenen dimensionsstabilen Partikel (II) verträglich. Bevorzugt ist der Bestandteil (C) mit dem Bindemittel der 15 dimensionsstabilen Partikel (II) identisch.

Als Bestandteil (C) können beliebige oligomere oder polymere Harze angewandt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn oligomere und polymere Harze (C) eingesetzt werden, die auch in den 20 dimensionsstabilen Partikeln als Bindemittel vorliegen. Weitere Vorteile resultieren, wenn die Bestandteile (C) mit den Bindemitteln stofflich identisch sind.

Unter Oligomeren werden Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 25 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 30 »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Beispiele für geeignete Bestandteile (C) sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationshärze.

- 5 Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, „Bindemittel“,  
10 verwiesen.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymere, vor allem mit Vinylaromaten.

- 15 Beispiele geeigneter Polyadditionscharze und/oder Polykondensationshärze sind Polyester, Alkyde, Aminoplaste, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane,  
20 Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester-Polyurethane.

- Von diesen Bestandteilen (C) weisen die (Meth)Acrylat(co)polymerisate, insbesondere mit Vinylaromaten wie Styrol, besondere Vorteile auf und  
25 werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- Die Bestandteile (C) können nicht vernetzend oder physikalisch vernetzend thermoplastisch, thermisch selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Außerdem können sie thermisch und/oder mit  
30 aktinischer Strahlung härtbar sein. Die kombinierte Anwendung der

thermischen Härtung und der Härtung mit aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

Die selbstvernetzenden Bindemittel (C) der thermisch härbaren  
5 Pulverlacke und der Dual-Cure-Pulverlacke enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die fremdvernetzenden Bindemittel enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die in  
10 Vernetzungsmitteln vorliegen, Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

Die Funktionalität der selbst- und/oder fremdvernetzenden Bestandteile (C)  
15 bezüglich der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will, und/oder nach der Funktionalität der jeweils angewandten Vernetzungsmittel. Beispielsweise liegt im Falle der carboxylgruppenhaltiger Bestandteile (C) die Säurezahl vorzugsweise bei  
20 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 65 mg KOH/g. Oder im Falle hydroxylgruppenhaltiger Bestandteile (C) liegt die OH-Zahl vorzugsweise bei 15 bis 300, bevorzugt 20 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt 30 bis 150 und insbesondere 35 bis  
25 120 mg KOH/g. Oder im Falle epoxidgruppenhaltiger Bestandteile (C) liegt das Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insondere 440 bis 1.900.  
30 Die vorstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerchemie

in die Bindemittel eingebaut werden. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von Monomeren, die die entsprechenden reaktiven funktionellen Gruppen tragen, und/oder mit Hilfe polymeranalogär Reaktionen geschehen.

5

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Mónomere mit reaktiven funktionellen Gruppen sind

c1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl-, Amino-,  
10 Alköxymethylamino-, Carbamat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro  
Molekül tragen wie

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.

- epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder cycloalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- 5 Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- 10 Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- 15
- 20 Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat;
- 25 N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- 30 (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methyol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;

- Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamat oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US-A-3,479,328, US 3,674,838 A, US 4,126,747 A, US 4,279,833 A oder US 4,340,497 A beschrieben;
- c2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie
- Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
- olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
- Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder
- Vinylbenzoësäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere) oder Vinylbenzsolsulfonsäure (alle Isomere).
- c3) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.
- Sie werden vorzugsweise zur Herstellung der erfahrungsgemäß bevorzugten (Meth)Acrylatcopolymerisate, insbesondere der glycidylgruppenhaltigen, verwendet.

Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an 5 höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate, insbesondere der (Meth)Acrylatcopolymerisate, führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

- 10 Beispiele geeigneter Monomereinheiten zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen in Polyester oder Polyester-Polyurethane sind 2,2-Dimethyloethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoimgruppe nach dem Einbau wiederhydrolysiert wird; oder Verbindungen, die zwei Hydroxylgruppen oder zwei 15 primäre und/oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine Säuregruppe, insbesondere mindestens eine Carboxylgruppe und/oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe, enthalten, wie Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoësäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethyolpropionsäure, 2,2-20 Dimethyolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, ####-Diaminovaleinsäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure oder 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen über 25 polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu Carbamatgruppen 30 enthaltenden Harzen. Weitere Beispiele geeigneter Methoden dieser Art

sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A, US 4,301,257 A oder US 2,979,514 A bekannt.

Die Bestandteile (C), die mit aktinischer Strahlung oder mit Dual-Cure  
5 vernetzbar sind, enthalten im statistischen Mittel mindestens eine,  
vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit mindestens einer mit  
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer  
10 Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei  
Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen  
aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder  
Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen  
Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-  
15 Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-  
Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder  
Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen  
sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft  
und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt  
20 verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als  
„Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine  
Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr  
25 als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen  
konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die  
Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der  
hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von  
besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu  
30 verwenden.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

- 5 Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

- 10 Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen  
15 oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

- Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über 20 Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bestandteile (C) gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von 25 seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen 30 hydroxylgruppenhaltigen Monomeren.

Es können indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen (C) angewandt werden.

Als Bestandteile oder Bindemittel (C) kommen

5

- all die in den US-Patentschrift US 4,268,542 A 1 oder US 5,379,947 A 1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A 1, DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 13 547 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 198 14 471 A 1, DE 198 41 842 A 1 oder DE 198 41 408 A 1, den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018.6 oder DE 199 08 013.5 oder der europäischen Patentschrift EP 0 652 264 A 1 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverklarlack-Slurries vorgesehenen Bindemittel,

15

- all die in den Patentanmeldungen DE 198 35 296 A 1, DE 197 36 083 A 1 oder DE 198 41 842 A 1 beschriebenen, für die Verwendung in Dual-Cure-Klarlacken vorgesehenen Bindemittel,

20

- all die in der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A 1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar, 2000 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel oder

25

- all die in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0 568 967 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen

30

DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1,  
24 36 186 A 1 oder 20 03 579 B 1, den internationalen  
Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder den  
amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A, 4,675,234 A,  
5 4,634,602 A, 4,424,252 A, 4,208,313 A, 4,163,810 A, 4,129,488 A,  
4,064,161 A oder 3,974,303 A beschriebenen, zur Verwendung in  
UV-härtbaren Klarlacken und Pulverklarlacken vorgesehenen  
Bindemittel

10 in Betracht.

Die Herstellung der Bestandteile (C) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden der Polymerenchemie, wie sie beispielsweise in den vorstehend 15 aufgeführten Patentschriften im Detail beschrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerivate (C) werden in den europäischen Patentanmeldungen oder EP 0 767 185 A 1, den deutschen Patenten DE 20 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B 1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A 1, US 3,781,379 A, US 5,480,493 A, US 5,475,073 A oder US 5,534,598 A oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation 25 kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 30 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

- Die Herstellung von Polyesteren und Alkydharzen (C) wird beispielsweise noch in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern:  
5 „Résines Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.
- ) 10 Die Herstellung von Polyurethanen und/oder acrylierten Polyurethanen (C) wird beispielsweise noch in den Patentanmeldungen EP 0 708 788 A 1, DE 44 01 544 A 1 oder DE 195 34 361 A 1 beschrieben.

Beispiele besonders gut geeigneter Bestandteile (C) sind die  
15 epoxidgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerate, mit einem Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insbesondere 440 bis 1.900, einem zahlenmittleren Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung  
20 eines Polystyrolstandards bestimmt) von vorzugsweise 2.000 bis 20.000 und insbesondere 3.000 bis 10.000, und einer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von vorzugsweise 30 bis 80, bevorzugt 40 bis 70 und insbesondere 40 bis 60°C (gemessen mit Hilfe der differential scanning calometrie (DSC), wie sie in den Patentschriften und Patentanmeldungen EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder  
25 US 3,781,379 A beschrieben werden.

Die Gewichtsverhältnisse der Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C) an einer Dispersion oder einer Lösung (I) kann sehr breit variieren und richtet  
30 sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls und insbesondere nach Parametern wie der Löslichkeit der Bestandteile (A) und (C) in (B) oder der

Viskosität von (C). Vorzugsweise besteht die Lösung oder die Dispersion (I) aus, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Lösung oder der Dispersion (I),

- 5 - 0,1 bis 80, bevorzugt 0,2 bis 75, besonders bevorzugt 0,3 bis 70, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 65 und insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-% (A),
- 10 - 10 bis 99, bevorzugt 12 bis 95, besonders bevorzugt 14 bis 90, ganz besonders bevorzugt 16 bis 88 und insbesondere 18 bis 87 Gew.-% (B).
- 15 - 0 bis 80, bevorzugt 2 bis 75, besonders bevorzugt 2 bis 70, ganz besonders bevorzugt 3 bis 65 und insbesondere 4 bis 60Gew.-% (C) und

Die Herstellung der Dispersionen oder Lösungen (I) weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, 20 Rührwerksmühlen oder Extruder, wobei bei Verwendung von mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen gegebenenfalls unter Ausschluß von Licht gearbeitet wird.

- 25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke werden die vorstehend beschriebenen Lösungen und/oder Dispersionen (I) in erfindungsgemäßer Verfahrensweise unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Entfernen, insbesondere Verdampfen, des Lösemittels oder der Lösemittel (B) auf die Oberfläche von 30 dimensionsstabilen Partikeln (II) appliziert.

Hierbei kann nur eine Lösung oder Dispersion (I) appliziert werden. Es ist indes ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverlacke und des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man mindestens zwei Dispersionen (I), mindestens eine Dispersion und mindestens eine Lösung (I) oder 5 mindestens zwei Lösungen (I) gleichzeitig oder nacheinander auf die Oberfläche der dimensionsstabilen Partikel (II) applizieren kann. Dadurch werden die Möglichkeiten zur Variation und Steuerung der stofflichen Zusammensetzung und der Verteilung der funktionalen Bestandteile (A) in und/oder auf den dimensionsstabilen Partikeln (II) außerordentlich 10 erweitert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn man die Lösemittel (B) bei Temperatoren unterhalb der Glästemperatur  $T_g$  oder der Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel (C) (vgl. Römpf Lexikon Lacke 15 und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 391, »Mindestfilmbildetemperatur (MFT)«) der dimensionsstabilen Partikel (II) verdampft.

Außerdem ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn sich die mittlere 20 Teilchengröße und die Korngrößenverteilung der dimensionsstabilen Partikel (II) durch die Applikation der Lösungen und/oder Dispersionen (I) nicht oder nur geringfügig verändern, es sei denn, man bezweckt eine solche Änderung. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn man von dimensionsstabilen Partikeln (II) einer vergleichsweise geringen 25 mittleren Teilchengröße ausgeht und einen erfindungsgemäß Pulverlack einer größeren mittleren Teilchengröße aufbauen will. Auch hier resultieren neue Möglichkeiten der Steuerung und der Optimierung der Herstellung und der Zusammensetzung der erfindungsgemäß Pulverlacke.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „dimensionsstabil“, daß die Partikel (II) unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Pulverlacken, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern 5 auch unter dem Einfluß von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

Die Korngrößenverteilung der dimensionsstabilen Partikel (II) kann vergleichsweise breit variieren und richtet sich nach dem jeweiligen 10 Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Pulverlacke.

Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der dimensionsstabilen Partikel (II) bei 1 bis 200 µm, bevorzugt 2 bis 150 µm, und besonders bevorzugt bei 3 bis 100 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach 15 der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser  $\leq$  dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser  $>$  dem Medianwert.

Wegen des teilweisen, im wesentlichen vollständigen oder vollständigen 20 Entfernens, insbesondere Verdampfens, der Lösemittel (B) sind die erfindungsgemäßen Pulverlacke weitgehend frei von organischen Lösemitteln, so daß sie rieselfähig und applizierbar sind. Vorzugsweise haben sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von  $\leq$  15 Gew.-%, bevorzugt  $\leq$  10 Gew.-% und besonders bevorzugt  $\leq$  5 Gew.-%.

25 Die Zusammensetzung der dimensionsstabilen Partikel (II) kann außerordentlich breit variieren. Sie richtet sich in erster Linie danach, ob der herzustellende erfindungsgemäße Pulverlack thermisch selbstvernetzend, thermisch fremdvernetzend, mit aktinischer Strahlung 30 härtbar oder Dual-Cure-härtbar ist.

Dienen die dimensionstabilen Partikel (II) der Herstellung thermisch selbstvernetzender Pulverlacke, enthalten sie mindestens ein thermisch selbstvernetzendes Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele gegeeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen,  
5 thermisch selbstvernetzenden Bestandteile (C).

Dienen die dimensionstabilen Partikel (II) der Herstellung thermisch fremdvernetzender Pulverlacke, enthalten sie mindestens ein thermisch fremdvernetzendes Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele  
10 gegeeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen thermisch fremdvernetzenden Bindemittel (C). Vorzugsweise enthalten die Partikel (II) noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (A), insbesondere mindestens ein Vernetzungsmittel.

15 Dienen die dimensionstabilen Partikel der Herstellung mit aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlacke, enthalten sie mindestens ein mit aktinischer Strahlung härtbares Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele gegeeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen Beispiele gegeeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemittel  
20 (C). Vorzugsweise enthalten die Partikel noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (A), insbesondere mindestens einen der vorstehend beschriebenen Photoinitiatoren.

25 Dienen die festen Partikel der Herstellung thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlacke, enthalten sie mindestens ein Dual-Cure-Bindemittel oder mindestens ein thermisch härtbares und mindestens ein mit aktinischer Strahlung härtbares Bindemittel oder sie bestehen hieraus.  
30 Beispiele geeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen Dual-Cure-Bindemittel (C) oder die thermisch härtbaren

Bindemittel (C) und die mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemittel (C). Vorzugsweise enthalten die Partikel noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (A), insbesondere mindestens einen der vorstehend beschriebenen Photoinitiatoren 5 und/oder mindestens ein Vernetzungsmittel.

Die Herstellung der dimensionsstabilen Partikel (II) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der im eingangs genannten Stand der Technik beschriebenen Verfahren und 10 Vorrichtungen zur Herstellung von Pulverlacken aus den Bindemitteln, insbesondere den Bindemitteln (C), sowie gegebenenfalls den funktionalen Bestandteilen (A).

Bei den Partikeln (II) kann es sich um die Vorstufe eines Pulverlacks 15 handeln, der mit mindestens einem funktionalen Bestandteil (A) komplettiert werden soll. So kann z.B. die klare transparente Vorstufe eines farb- und/oder effektgebenden Pulverlacks mit einer Dispersion beschichtet werden, die mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment als funktionalen Bestandteil (A) enthält.

20 Es kann sich indes auch um einen an sich fertigen Pulverlack handeln, dessen stoffliche Zusammensetzung und/oder dessen anwendungstechnische Eigenschaften nachträglich eingestellt werden müssen. Die nachträgliche Einstellung kann beispielsweise notwendig 25 werden, wenn der fertige Pulverlack eine Fehlcharge ist. Sie kann aber auch dazu verwendet werden, fertige Pulverlacke, die älteren Spezifikationen entsprechen, neuen Spezifikationen anzupassen, ohne daß eine Neuproduktion notwendig wird.

30 Das Mengenverhältnis von Dispersion und/oder Lösung (I) zu dimensionsstabilen Partikeln (II) kann von Fall zu Fall sehr breit variieren.

Auf jeden Fall wird das Verhältnis (I) : (II) stets so abgestimmt, daß alle Bestandteile in den erforderlichen Mengen vorliegen, um das jeweils gewünschte Eigenschaftsprofil einzustellen.

- 5 Es ist der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverlacke und des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß sämtliche pulverlacktypischen funktionalen Bestandteile (A) in dieser Weise appliziert werden können. Deswegen kann auch ein erfindungsgemäßer Pulverlack mit vorgegebener stofflicher Zusammensetzung nach verschiedenen
- 10 Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden, wodurch sich neue Möglichkeiten der Verfahrensoptimierung ergeben. Gleiches gilt für die nachträgliche Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von fertigen Pulverlacken.
- 15 Außerdem kann ein sozusagen „unsiversal“ Pulverklarlack (II) Ausgangspunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens sein, der je nach Verwendungszweck des hieraus herzustellenden erfindungsgemäßen Pulverlacks mit den unterschiedlichsten Lösungen und/oder Dispersionen
- 20 (I) beschichtet wird.

- Ganz besondere Vorteile resultieren, wenn als funktionaler Bestandteil (A) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment verwendet wird, weil hier der Verfahrenserfolg unmittelbar sichtbar wird. So kann die
- 25 Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke bzw. das erfindungsgemäße Verfahren, dazu verwandt werden, Pulverklarlacke einzufärben bzw. zu pigmentieren und/oder nachzutönen, beispielsweise wenn die Pigmentierung bzw. Einfärbung im ersten Schritt nicht spezifikationsgerecht war.

Die Applikation der vorstehend beschriebenen Lösungen und/oder Dispersionen (I) auf die dimensionsstabile Partikel (II) bzw. die Beschichtung ihrer Oberfläche mit den funktionalen Bestandteilen (A) und ggf. den Bestandteilen (C) kann mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen, die der Beschichtung fester Partikel dienen, durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Dispersionen und/oder Lösungen (I) durch Versprühen zu applizieren. Bevorzugt werden die Dispersionen und/oder Lösungen in eine Wirbelschicht, enthaltend die dimensionsstabilen Partikel (II), versprüht.

Für die Erzeugung der Wirbelschicht können im Grunde alle hierfür geeigneten üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Wirbelschichttrockner, insbesondere Sprühwirberschichttrockner, Sprühwirberschichtcoater oder Sprühwirberschichtgranulatoren, verwendet. Handelsübliche Sprühgranulatoren mit einer besonders turbulenten, homogenen Durchmischung sind besonders bevorzugt.

Die Wirbelschichttrockner enthalten vorzugsweise übliche und bekannte Zerstäubungsaggregate, wie sie beispielsweise von A. H. Lefebvre in »Atomization and Sprays« (1989 hpc, ISBN0-89116-603-3) beschrieben werden. Bevorzugt werden Druck- und Zweistoffdüsen. Besonders bevorzugt sind zwei- oder mehrflutige Zweistoffdüsen, wie sie von den Firmen Schlick, Lechler, Spraying Systems, Delavan oder Gericke angeboten werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die dimensionsstabilen Partikel (II) kontinuierlich oder diskontinuierlich der Wirbelschicht zugeführt, worin sie mit mindestens einer Dispersion

und/oder mindestens einer Lösung (I) beschichtet werden. Werden stofflich unterschiedliche Dispersionen und/oder Lösungen (I) verwendet, werden sie vorzugsweise an verschiedenen Stellen eingesprührt. Wird nur eine Lösung oder Dispersion (I) eingesetzt, kann sie ebenfalls an 5 verschiedenen Stellen eingesprührt werden, um ihre Verteilung in der Wirbelschicht zu optimieren. Bei kontinuierlichem Betrieb ist auf eine enge Verweilzeitverteilung zu achten.

Nach der Beschichtung werden die beschichteten dimensionsstabilen  
10 Partikel (II), bzw. die erfindungsgemäßen Pulverlacke ausgetragen. Die  
beschichteten dimensionsstabilen Partikel (II) können in die Wirbelschicht  
zurückgeführt werden (Kreisfahrtweise), worin sie mit den gleichen oder  
anderen Dispersionen und/oder Lösungen (I) beschichtet werden. Zu  
diesem Zweck können sie auch mindestens einem weiteren  
15 Wirbelschichttrockner zugeführt werden.

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß  
nach dem Austragen aus dem Wirbelschichttrockner die  
erfindungsgemäßen Pulverlacke nicht mehr gemahlen und/oder gesiehtet  
20 werden müssen, um die gewünschte Korngrößenverteilung einzustellen.

Es ergeben sich auch hier zahlreiche neuartige Möglichkeiten der  
Steuerung und der Optimierung des erfindungsgemäßen Verfahrens und  
der stofflichen Zusammensetzung und des anwendungstechnischen  
25 Eigenschaftsprofils des erfindungsgemäßen Pulverlacks. Außerdem kann  
das erfindungsgemäße Verfahren so gesteuert werden, daß auch  
thermisch empfindliche, katalytisch wirksame und/oder hochreaktive  
funktionale Bestandteile (A) in die erfindungsgemäßen Pulverlacke  
eingearbeitet werden können, bei denen unter den Bedingungen der  
30 üblichen und bekannten Verfahren der Herstellung von Pulverlacken die  
Gefahr besteht, daß sie sich zersetzen oder daß sie unerwünschte

vorzeitige Vernetzungsreaktionen hervorrufen. Beispiele solcher funktionaler Bestandteile (A) sind Katalysatoren für die Vernetzung, Vernetzungsmittel wie Polyisocyanate oder thermolabile radikalische Initiatoren.

5

Der wesentliche Vorteil der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Pulverlacke und des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt aber darin, daß sie die Bereitstellung des erfindungsgemäßen Mischsystems gestatten.

10

Das erfindungsgemäße Mischsystem dient der Herstellung von Pulverlacken und/oder der nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von Pulverlacken. Insbesondere dient es der 15 nachträglichen Einstellung des Farbtons und/oder der optischen Effektgebung farb- und/oder effektgebender Pulverlacke von unterschiedlicher Buntheit und/oder Intensität der optischen Effekte.

Das erfindungsgemäße Mischsystem umfaßt mindestens zwei 20 Einstellmodule (I) und mindestens ein Feststoffmodul (II).

Ein Einstellmodul (I) umfaßt jeweils eine Dispersion oder Lösung (I), enthaltend die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C). Mit den funktionalen Bestandteilen (A) können die 25 unterschiedlichsten anwendungstechnischen Eigenschaften wie beispielsweise die Geschwindigkeit der Härtung mit aktinischer Strahlung oder der thermischen Härtung, die Korrosionsschutzwirkung, die Witterungsbeständigkeit und/oder der Farbton eingestellt werden können.

30 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der funktionale Bestandteil (A) eines Einstellmoduls (I) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes

Pigment ist. Die Einstellmodule (I) können unterschiedliche farb- und/oder effektgebende Pigmente enthalten, so daß eine Reihe von Basisfarbmodulen (I) resultiert, aus denen ein Farbmischsystem aufgebaut werden kann, mit dessen Hilfe aus wenigen Basisfarben eine praktisch unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher Farbtöne und/oder optischen Effekte für die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken hergestellten Beschichtungen realisiert werden können.

Vorzugsweise werden die stofflichen Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden Pulverlacke unterschiedlicher Buntheit und/oder Intensität der optischen Effekte mit Hilfe eines Farbmischformel-Systems, das auf den Basisfarbmodulen (I) beruht, ermittelt.

Das erfindungsgemäße Mischsystem umfaßt desweiteren mindestens einen Feststoffmodul (II), der mindestens eine Art, insbesondere eine Art, der vorstehend beschriebenen dimensionsstabilen Partikel (II) enthält. Dabei kann es sich beispielsweise um einen universellen Pulverklarlack handeln. Welche Art von Partikeln (II) ausgewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacke und Beschichtungen.

Nicht zuletzt umfaßt das erfindungsgemäße Mischsystem mindestens ein Mischaggregat zum Vermischen des Inhalts mindestens eines Einstellmoduls (I) und des Inhalts mindestens eines Feststoffmoduls (II) unter definierten Mengenverhältnissen und Temperaturen. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Mischaggregat um einen Wirbelschichttrockner. Beispiele geeigneter Wirbelschichttrockner sind die vorstehend beschriebenen.

Das erfindungsgemäße Mischsystem bietet für den Hersteller von Pulverlacken den wesentlichen Vorteil, daß sie für spezielle Verwendungszwecke nicht mehr länger einen fertigen Pulverlack in größeren Mengen herstellen müssen, sondern daß sie, dem Bedarf der 5 Anwender entsprechend, kleine Mengen eines Pulverlacks, der dem jeweiligen Verwendungszweck genau angepaßt ist, gezielt herstellen bzw. einstellen können. All dies macht die Herstellung von kleinen Pulverlackmengen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Mischsystems auch wirtschaftlich attraktiv.

10

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke sind hervorragend für die Beschichtung von Substraten aus Metall, Glas, Kunststoff, Papier, Holz, Keramik, Fasermaterialien, wie Metallfasern, Kohlenstofffasern, Glasfasern, Kunststofffasern, Textilfasern oder Verbunden dieser 15 Fasermaterialien, sowie glasfaser-, metallfaser-, kohlenstofffaser-, textilfaser- und/oder kunststofffaserverstärkten Materialien, wie Kunststoff oder Papier geeignet.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Pulverlacke für die 20 Automobilherstellung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie die Lackierung von weißer Ware, 25 inclusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, hervorragend geeignet.

### Beispiele

30 Beispiele 1 bis 12

**Die Herstellung der erfindungsgemäße Pulverlacke 1 bis 12 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren**

Für die Beispiele 1 bis 12 wurde ein Wirbelschichttrockner (Unilab-5) verwendet, der die in der Tabelle 1 aufgeführten technischen Daten aufwies. Außerdem gehen die wesentlichen Verfahrensparameter aus der Tabelle 1 hervor.

**Tabelle 1: Technische Daten des Wirbelschichttrockners und die wesentlichen Verfahrensparameter**

**Technische Daten:**

Durchmesser des Wirbelbodens (mm): 300;  
Zerstäubung: Düse;

**Verfahrensparameter:**

Temperatur Zuluft (°C):	40 - 65
Temperatur Abluft (°C):	25 - 35
Sprührate (kg/h):	2 - 3
Wirbelgeschwindigkeit (m/s):	0,4 - 0,8

**Beispiel 1**

Eine Mischung von 125 g eines pulverlacktypischen Methacrylatcopolymerisats, 125 g des Farbpigments C.I. Pigment Brown 24,77310 (Sicotangelb® L 1910 der Firma BASF Aktiengesellschaft), 375 g Aceton und 500 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) wurden während 15

Minuten in einem verschlossenen 1 Liter-Glasgefäß in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.

Die resultierende Pigmentdispersion wurde ohne die Glasperlen in eine  
5 mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 125 g des  
Methacrylatcopolymerisats in 1,375 kg Aceton überführt.

Diese Pigmentdispersion wurde während 110 Minuten auf 2,125 kg eines  
Pulverklarlacks auf Acrylatbasis (Acrylic Powder Clearcoat PA 20-0265  
10 der Firma BASF Coatings AG) in dem Wirbelschichttrockner unter den  
Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Es wurden 2,468 kg eines rieselfähigen, homogenen, gelben Pulverlacks  
mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-%  
15 erhalten.

### **Beispiel 2**

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle einer Lösung von 125 g des  
20 Methacrylatcopolymerisats in 1,375 kg Aceton eine Lösung von 125 g des  
Methacrylatcopolymerisats in 0,5 kg Aceton verwendet wurde. Es  
resultierten 2,442 kg des rieselfähigen, homogenen, gelben Pulverlacks  
mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-%

### **25 Beispiel 3**

Eine Mischung von 125 g des Methacrylatcopolymerisats des Beispiels 1,  
25 des Farbpigments C.I. Pigment Blue 15: 4 (mittlere Teilchengröße: 0,02  
bis 0,05 µm), 375 g Aceton und 550 g SAZ-Perlen (Durchmesser: 1 bis 1,6  
30 mm) wurden während vier Stunden in einem verschlossenen 1000 ml-  
Glasgefäß in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend

wurden 100 g des Farbpigments C.I. Pigment White 6, 77891 (Kronos® 2220 der Firma Kronos International) hinzugefügt. Die resultierende Mischung wurde während weiteren 15 Minuten in derselben Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.

5

Die erhaltene Pigmentdispersion wurde ohne die SAZ-Perlen in eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 125 g des Methacrylatcopolymersats des Beispiels 1 in 0,5 kg Aceton überführt. Diese Pigmentdispersion wurde während 60 Minuten auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 1 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Es wurden 2,431 kg eines rieselfähigen, homogenen, blauen Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

15

#### Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, nur daß als organisches Farbpigment 62,5 g C.I. Pigment Red 149, 71137 (Paliogenrot® K 3580 der BASF Aktiengesellschaft) und als anorganisches Farbpigment 62,5 g C.I. Pigment Yellow 184 (Sicopalgelb® 1100 der Firma BASF Aktiengesellschaft) eingesetzt wurden. Es wurden 2,435 kg eines rieselfähigen, homogenen, roten Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

25

#### Beispiel 5

Eine Mischung aus 125 g des Methacrylatcopolymersats des Beispiels 1, 30 100 g des Farbpigments C.I. Pigment Black (Monarch® 1400), 375 g Aceton und 550 g SAZ-Perlen (Durchmesser: 1 bis 1,6 mm) wurden

während vier Stunden in einem verschlossenen 1000 ml-Glasgefäß in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.

Die erhaltene Pigmentdispersion wurde ohne die SÄZ-Perlen in eine mit 5 einem Flügelrührer gerührte Lösung von 125 g des Methacrylatcopolymerisats des Beispiels 1 in 0,5 kg Aceton überführt. Diese Pigmentdispersion wurde während 60 Minuten auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 1 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

10

Es wurden 2,438 kg eines rieselfähigen, homogenen, schwarzen Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

### 15 Beispiel 6

In eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 250 g des Methacrylatcopolymerisats des Beispiels 1 in 875 g Aceton wurden unter Rühren 125 g eines Aluminiumeffektpigments (Stapa Hydrolux® der Firma 20 Eckhart) eingetragen. Zur schonenden Dispergierung des Aluminiumeffektpigments wurde die Dispersion noch während 30 Minuten gerührt.

Die Effektpigmentdispersion wurde während 60 Minuten auf 2,125 kg des 25 Pulverklarlacks des Beispiels 1 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Es wurden 2,442 kg eines rieselfähigen, homogenen, Metallic-Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% 30 erhalten.

**Beispiel 7**

- In eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 250 g des Methacrylatcopolymersats des Beispiels 1 in 875 g Aceton wurden unter 5 Röhren 125 g eines Effektpigments (Paliocrom® Gold L 2000 der Firma BASF Aktiengesellschaft) eingetragen. Zur schonenden Dispergierung des Aluminiumeffektpigments wurde die Dispersion noch während 30 Minuten gerührt.
- 10 Die Effektpigmentdispersion wurde während 60 Minuten auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 1 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Es wurden 2,44 kg eines rieselfähigen, homogenen, goldfarbenen Effekt-  
15 Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

**Beispiel 8**

- 20 Eine Mischung von 125 g des Methacrylatcopolymersats des Beispiels 1, 18,75 g des Farbpigments C.I. Pigment Blue 15: 4 (mittlere Teilchengröße: 0,02 bis 0,05 µm), 375 g Aceton und 550 g SAZ-Perlen (Durchmesser: 1 bis 1,6 mm) wurden während vier Stunden in einem verschlossenen 1000 ml-Glasgefäß in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.
- 25 Die resultierende Pigmentdispersion wurde anschließend ohne die SAZ-Perlen in eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung aus 125 g des Methacrylatcopolymersats in 0,5 kg Aceton überführt. Hierzu wurden unter Röhren 106,25 g mit Eisenoxid und Siliziumdioxid beschichtetes  
30 Aluminiumeffektpigment (Variocrom® Magic Red L 4420 der Firma BASF

Aktiengesellschaft) eingetragen. Zur schonenden Dispergierung des Effektpigments wurde die Dispersion noch während 30 Minuten gerührt.

Die Effektpigmentdispersion wurde während 60 Minuten auf 2,125 kg des  
5 Pulverklarlacks des Beispiels 1 in dem Wirbelschichttrockner unter den in  
der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Des wurde 2,431 kg eines rieselfähigen, homogenen, blau/grünen Effekt-  
Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil  
10 von 5 Gew.-% erhalten.

### **Beispiel 9**

Beispiel 4 wurde wiederholt, nur daß anstelle des  
15 Methacrylatcopolymersats des Beispiels 1 ein unmodifiziertes Epoxidharz  
aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem mittleren Molekulargewicht  
von 1.480 und einem Schmelzbereich von 79 bis 87°C (Epikote® E 1055  
der Firma Shell Resins) und anstelle des Pulverklarlacks des Beispiels 1  
ein Polyester/Epoxy-Pulverklarlack der Firma BASF Coatings AG  
20 verwendet wurden.

Es wurden 2,439 kg eines rieselfähigen, homogenen, roten Pulverlacks  
mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigment Anteil von 5 Gew.-%  
erhalten.

25

### **Beispiel 10**

Eine Mischung aus 125 g des Epoxidharzes des Beispiels 9, 125 g des  
Farbpigments C.I. Pigment Yellow 184 (Sicopalgelb® L 1100 der Firma  
30 BASF Aktiengesellschaft), 375 g Aceton und 500 g Glasperlen  
(Durchmesser 3 mm) wurden während 15 Minuten in einem

verschlossenen 1000 ml-Glasgefäß in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.

Die resultierende Pigmentdispersion wurde ohne die Glasperlen in eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 125 g des Epoxidharzes in 0,5 kg Aceton überführt. Die erhaltene Pigmentdispersion wurde während einer Stunde auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 9 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

10

Es wurden 2,435 kg eines rieselfähigen, homogenen, gelben Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

### 15 Beispiel 11

In eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 250 g des Epoxidharzes des Beispiels 9 in 875 g Aceton wurden unter Rühren 125 g des Aluminiumeffektpigments des Beispiels 6 eingerührt. Die erhaltene 20 Pigmentdispersion wurde während einer Stunde auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 9 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

Es wurden 2,439 kg eines rieselfähigen, homogenen, Metallic-Pulverlacks 25 mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

### Beispiel 12

30 In eine mit einem Flügelrührer gerührte Lösung von 250 g des Epoxidharzes des Beispiels 9 in 875 g wurden unter Rühren 125 g des

Effektpigments des Beispiels 7 eingerührt. Zur schonenden Dispergierung des Effektpigments wurde die Dispersion noch während 30 Minuten gerührt.

- 5 Die erhaltene Pigmentdispersion wurde während einer Stunde auf 2,125 kg des Pulverklarlacks des Beispiels 9 in dem Wirbelschichttrockner unter den in der Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen aufgesprührt.

- Es wurden 2,439 kg eines rieselfähigen, homogenen, goldfarbenen Effekt-  
10 Pulverlacks mit Korngrößen von 2 bis 100 µm und einem Pigmentanteil von 5 Gew.-% erhalten.

- Die Pulverlacke der Beispiele 1 bis 12Konnten problemlos appliziert werden und lieferten brillante, homogene, glatte Beschichtungen mit sehr  
15 gutem Verlauf und sehr guten mechanischen Eigenschaften.

**Härtbare Pulverlacke, Verfahren zu ihrer Herstellung und  
Mischsystem für Pulverlacke**

**5 Patentansprüche**

1. Härtbarer Pulverlack herstellbar, indem man mindestens eine Dispersion (I) und/oder mindestens eine Lösung (I), enthaltend
  - 10 (A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks und
  - (B) mindestens ein Lösemittel,unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Entfernen des Lösemittels oder der Lösemittel (B) auf die Oberfläche von dimensionsstabilen Partikeln (II) appliziert.
2. Pulverlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der funktionale Bestandteil (A) in dem Lösemittel (B) molekulardipsers oder kolloidal löslich ist oder feinteilig dispergierbar ist.
3. Pulverlack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion (I) und/oder die Lösung (I)
  - 25 (C) mindestens einen oligomeren und/oder polymeren Bestandteil, das im Lösemittel (B) molekular dipsers oder kolloidal löslich ist oder feinteilig dispergierbar ist,enthält,

4. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens zwei Dispersionen (I), mindestens eine Dispersion (I) und mindestens eine Lösung (I) oder mindestens zwei Lösungen (I) gleichzeitig oder nacheinander auf die Oberfläche der dimensionsstabilen Partikel (II) appliziert.
5. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der dimensionsstabilen Partikel (II) bei 1,0 bis 200 µm liegt.
- 10 6. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Bestandteile (A) und/oder (C) mit mindestens einem Bestandteil der dimensionsstabilen Partikel (II) stofflich identisch ist.
- 15 7. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den dimensionsstabilen Partikeln (II) um einen Pulverlack oder um die Vorstufe (I) eines Pulverlacks handelt.
- 20 8. Pulverlack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Pulverlack handelt, dessen stoffliche Zusammensetzung und/oder dessen anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil nachträglich eingestellt wird oder werden.
- 25 9. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem funktionalen Bestandteil (A) um Vernetzungsmittel, farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, kratzfest machende Pigmente, organische Farbstoffe, organische und anorganische,

transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe wie UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, thermisch härtbare Reaktivverdünner, mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammenschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachse und/oder Mattierungsmittel handelt.

10

10. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das oder die Lösemittel (B) unterhalb der Glasübergangstemperatur Tg der dimensionsstabilen Partikel (II) verdampft.

15

11. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispersion (I) oder die Lösungen (I) durch Versprühen appliziert.
- 20 12. Pulverlack nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispersionen (I) und/oder die Lösungen (I) in eine Wirbelschicht, enthaltend die dimensionsstabilen Partikel (II) versprüht.

- 25
13. Mischsystem zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und/oder zur nachträglichen Einstellung der stoffliche Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftprofils von härtbaren Pulverlacken gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend

(I) mindestens zwei Einstellmodule, jeweils umfassend eine Dispersion (I) oder Lösung (I), enthaltend

5

(A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks,

(B) mindestens ein Lösemittel;

und

10

(II) mindestens einen Feststoffmodul, umfassend dimensionsstabile Partikel (II).

15

14. Mischsystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Mischaggregat zum Vermischen des Inhalts mindesten eines Einstellmoduls (I) und des Inhalts mindestens eines Feststoffmoduls (II) unter definierten Mengenverhältnissen und Temperaturen umfaßt.

20

15. Mischsystem nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischaggregat ein Wirbelschichttrockner ist.

25

16. Mischsystem nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es der Herstellung und/oder der nachträglichen Tönung farb- und/oder effektgebender härtbarer Pulverklarlacke von unterschiedlicher Buntheit und/oder Intensität der optischen Effekte dient.

30

17. Mischsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung und/oder die Tönung anhand eines Farbmischformel-Systems vorgenommen wird.

18. Verfahren zur Herstellung von härtbaren Pulverlacken gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und/oder zur nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von härtbaren Pulverlacken gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 durch Vermischen mindestens eines oligomeren und/oder polymeren Bestandteils mit mindestens einem funktionalen Bestandteil, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (1) dimensionsstabile Partikel (II), enthaltend mindestens ein oligomeres und/oder polymeres Bindemittel, herstellt und sie mit
- (2) mindestens einer Dispersion (I) und/oder mindestens einer Lösung (I), enthaltend
- (A) mindestens einen funktionalen Bestandteil eines Pulverlacks,
- (B) mindestens ein Lösemittel, unter teilweisem, im wesentlichen vollständigen, oder vollständigem Entfernen des Lösemittels oder der Lösemittel (B) beschichtet.
19. Verwendung des härtbaren Pulverlacks gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, des mit Hilfe des Mischsystems gemäß einem der Anspruch 13 bis 17 hergestellten Pulverlacks und/oder des nach dem Verfahren gemäß Anspruch 18 hergestellten Pulverlacks für die Automobilierstlackierung, die Lackierung von Bauwerken im

Innen- und Außenbereich, die Lackierung Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie die Lackierung von  
5 weißer Ware, inclusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/13792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D5/03 C08J3/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 376 884 A (CIBA GEIGY AG ;CIBA GEIGY GMBH (DE)) 4 July 1990 (1990-07-04)  abstract column 6, paragraphs 1-3; example 3	1-3, 6, 7, 9-12, 18, 19
X	EP 0 397 923 A (DUROPLAST POWDER CHEMIE N V) 22 November 1990 (1990-11-22)  abstract page 4, line 3-9 page 5, line 6-12 page 6, last paragraph; example 6	1, 2, 7-11, 18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 April 2002	Date of mailing of the international search report  03/05/2002
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Palenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Girard, Y

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/13792

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0376884	A	04-07-1990	BR CA EP JP	8906597 A 2005978 A1 0376884 A2 2229863 A		04-09-1990 21-06-1990 04-07-1990 12-09-1990
EP 0397923	A	22-11-1990	EP	0397923 A2		22-11-1990

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/13792

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/03 C08J3/205

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 376 884 A (CIBA GEIGY AG ;CIBA GEIGY GMBH (DE)) 4. Juli 1990 (1990-07-04)  Zusammenfassung Spalte 6, Absätze 1-3; Beispiel 3	1-3,6,7, 9-12,18, 19
X	EP 0 397 923 A (DUROPLAST POWDER CHEMIE N V) 22. November 1990 (1990-11-22)  Zusammenfassung Seite 4, Zeile 3-9 Seite 5, Zeile 6-12 Seite 6, letzter Absatz; Beispiel 6	1,2, 7-11,18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführte)

\*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

18. April 2002

03/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 91 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/13792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0376884	A	04-07-1990	BR	8906597 A		04-09-1990
			CA	2005978 A1		21-06-1990
			EP	0376884 A2		04-07-1990
			JP	2229863 A		12-09-1990
EP 0397923	A	22-11-1990	EP	0397923 A2		22-11-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**